

A/O 工艺实现城市污水半亚硝化与生物除磷

马 斌¹, 张树军², 王俊敏³, 念 东², 陈刚新², 王淑莹³, 彭永臻^{1,3}

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨, mady7802@163.com; 2. 北京城市排水集团有限责任公司, 100022 北京; 3. 北京工业大学 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 100124 北京)

摘 要: 城市污水半亚硝化是实现其厌氧氨氧化的基础和关键步骤, 但相关研究甚少, 为此, 利用 A/O 反应器处理实际城市污水, 研究实现半亚硝化的可行性及其对生物除磷的影响. 结果表明: A/O 反应器可实现稳定的亚硝酸盐积累, 积累率约为 85%; 通过调整水力停留时间可控制 A/O 反应器出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在 1.0 左右, 满足厌氧氨氧化对进水水质的要求; 温度和溶解氧质量浓度的波动会导致亚硝酸盐积累的破坏. 实现半亚硝化的稳定后, A/O 反应器除磷稳定性变差, 可能与出水游离亚硝酸质量浓度 (FNA) 增加有关.

关键词: A/O 工艺; 半亚硝化; 生物除磷; 城市污水

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2012)02-0070-05

Partial nitritation and biological phosphorus removal in A/O process treating municipal wastewater

MA Bin¹, ZHANG Shu-jun², WANG Jun-min³, NIAN Dong², CHEN Gang-xin², WANG Shu-ying³, PENG Yong-zhen^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, mady7802@163.com; 2. Beijing Drainage Group Co. Ltd., 100022 Beijing, China; 3. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environmental Recovery Engineering, Beijing University of Technology, 100124 Beijing, China)

Abstract: Partial nitritation is the basis of anoxic ammonium oxidation (Anammox), however, very limited research has been undertaken on this field. In this study, an A/O reactor was used to investigate the feasibility of the partial nitritation and the performance of biological phosphorus removal from municipal wastewater. The obtained results showed that the partial nitritation could be achieved in A/O reactor with nitrite accumulation rate of 85%. It was possible that nitrite-to-ammonium ratio in the effluent from the A/O reactor was approximately controlled at 1.0 by adjusting hydraulic retention time, which was beneficial to the Anammox reaction. The fluctuation of temperature and DO concentration might lead to the deterioration of nitritation. After the achievement of partial nitritation, the biological phosphorus removal was not stable, which might relate to the increase of FNA concentration in the effluent of A/O reactor, and needed further experimental investigation.

Key words: A/O process; partial nitritation; biological phosphorus removal; municipal wastewater

传统生物脱氮工艺通过硝化和反硝化作用达到脱氮的目的, 而反硝化菌需要以有机物作为电子供体, 因此, 实现总氮 (TN) 的去除需要一定量的有机碳源. 而部分城市污水经过初沉池之后 COD 与 TN 比 (碳氮比) 较低, 难以满足反硝化菌

对碳源的需求. 可通过缩短初沉池水力停留时间^[1]或投加外碳源 (如甲烷) 来改善此问题, 前者会减少初沉污泥产甲烷量, 后者会使运行费用增加. 厌氧氨氧化技术的出现^[2]使得自养生物脱氮成为可能, 此技术无需有机碳源, 可将有机污染物转化为能源物质 (如甲烷), 降低水厂运行能耗^[1]; 与传统硝化反硝化脱氮工艺相比, 厌氧氨氧化可节省 60% 的供氧量^[1]. 但厌氧氨氧化菌世代时间比较长^[3], 目前主要应用于高氨氮废水处理. 厌氧氨氧化颗粒污泥工艺使得厌氧氨氧化反

收稿日期: 2011-01-20.

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2009AA060702); 北京高校人才强教计划高层次人才资助项目 (PHR20090502).

作者简介: 马 斌 (1982—) 男, 博士研究生;
彭永臻 (1949—) 男, 教授, 博士生导师.

反应器可滞留大量的污泥量,实现高 TN 容积转化率,可高达 $76.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ [4],因此,城市污水应用厌氧氨氧化颗粒污泥实现自养脱氮具有可行性[5].

基于以上分析,提出 A/O + Anammox-UASB 组合工艺处理低碳氮比城市污水,实现自养生物脱氮与生物除磷,同时无需投加外碳源.该组工艺在 A/O 系统中实现半亚硝化(即出水 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})/\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 约为 1) 和生物除磷,随后

A/O 出水进入 Anammox-UASB 反应器进行自养脱氮.本文主要研究 A/O 系统中半亚硝化性能,分析其实现和破坏机理,同时研究 A/O 系统生物除磷性能.

1 试验

1.1 试验原水

采用北京高碑店城市污水厂初沉池出水,水质指标如表 1 所示.

表 1 试验原水水质

项目	$\frac{\text{COD}}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\rho(\text{PO}_4^{3-} - \text{P})}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	pH
范围	106 ~ 181.9	40.24 ~ 64.97	0 ~ 1.02	0 ~ 1.19	3.13 ~ 8.31	7.29 ~ 7.61
均值	150.9	53.27	0.17	0.68	4.66	7.44

1.2 试验装置

A/O 系统由原水箱、A/O 反应器和二沉池组成. A/O 反应器由有机玻璃制作(如图 1). 反应器有效容积为 24 L, 等分成 6 个格室, 其中前 2 个格室为厌氧区, 后 4 个格室为好氧区. 二沉池采用竖流式沉淀池, 有效容积为 12 L. 试验进水和污泥回流采用蠕动泵控制, 污泥回流比为 50%. 曝气装置采用砂头曝气, 曝气量采用转子流量计计量. 通过控制排放污泥量将污泥龄(SRT)控制为约 8 d.

接种污泥取自试验室另一 A/O 除磷系统, 该系统已停止运行 1 个月. 系统停止运行前具有良好的除磷性能, 具有一定的硝化能力, 出水亚硝积累率(即 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})/\rho(\text{NO}_3^- - \text{N} + \text{NO}_2^- - \text{N}) \times 100\%$) 约

为 40%. 反应器分为 4 个阶段运行: 第 I 阶段(1 ~ 21 d), 反应器通过加热棒加热控温, 反应器内水温为 $26.7 \sim 30.6 \text{ }^\circ\text{C}$; DO 为 $0.11 \sim 1.97 \text{ mg/L}$, 平均为 0.66 mg/L ; HRT 为 3.48 h. 第 II 阶段(22 ~ 37 d), 反应器通过加热棒加热控温, 反应器内水温为 $26.4 \sim 32.9 \text{ }^\circ\text{C}$; DO 为 $0.20 \sim 1.93 \text{ mg/L}$, 平均为 0.74 mg/L ; HRT 为 4.63 h. 第 III 阶段(38 ~ 77 d), 反应器通过加热棒加热控温, 反应器内水温为 $25.7 \sim 33.5 \text{ }^\circ\text{C}$; DO 为 $0.20 \sim 2.45 \text{ mg/L}$, 平均为 0.84 mg/L ; HRT 为 5.79 h; 第 IV 阶段(78 ~ 114 d), 将加热棒去掉, 室温运行反应器, 反应器内水温为 $22.5 \sim 32.0 \text{ }^\circ\text{C}$; DO 为 $0.15 \sim 2.68 \text{ mg/L}$, 均值为 0.78 mg/L ; HRT 为 5.79 h.

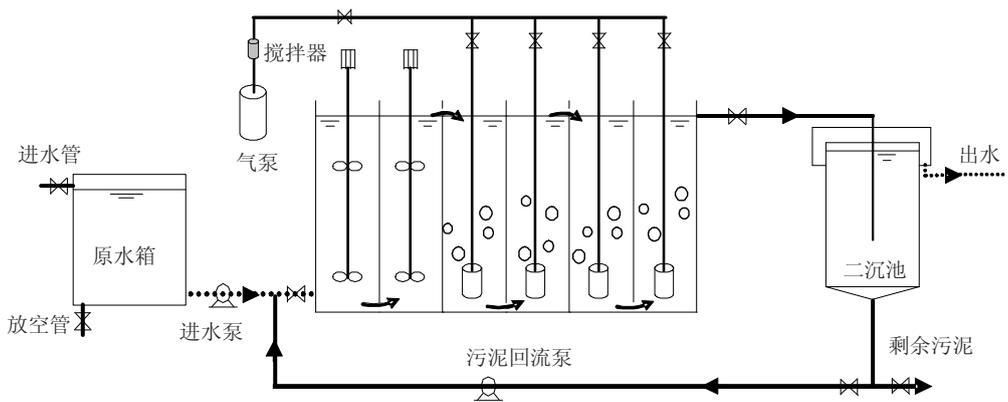


图 1 A/O 系统试验装置图

1.3 分析检测

溶解性 COD(SCOD)、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的测定采用国家规定标准方法, 水样经滤纸过滤后测定. DO、pH、温度采用 WTW 340i 测定仪监测. 氨氧化菌(AOB)和亚硝酸盐氧化菌(NOB)定量采用免疫学快速检测法(日本ヤワルト株式会社中央研究所).

2 结果与讨论

2.1 A/O 反应器半亚硝化性能

A/O 反应器进出水氮化合物的变化如图 2 所示. 第 I 阶段 HRT 为 3.48 h, 进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度为 $48.30 \sim 58.56 \text{ mg/L}$, 平均为 51.10 mg/L , 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度远大于出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度. 为

满足后续厌氧氨氧化反应对 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})/\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ 的要求,将 A/O 反应器出水 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})/\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ 控制在 1.0 左右^[6]. 第 II 阶段将 HRT 由 3.48 h 增至 4.63 h. 从图 2 可以看出, A/O 反应器出水 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 质量浓度有所增加,但仍低于出水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 质量浓度. 第 III 阶段继续将

HRT 提高至 5.79 h,从图 2 可以看出, A/O 反应器出水 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})/\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ 基本维持在 1.0 左右,同时出水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 基本保持不变. 可得出:在其他运行条件不变的条件下,通过改变 HRT 可以调整出水 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})/\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$,从而满足后续厌氧氨氧化对进水 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})/\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ 约为 1.0 的要求^[6].

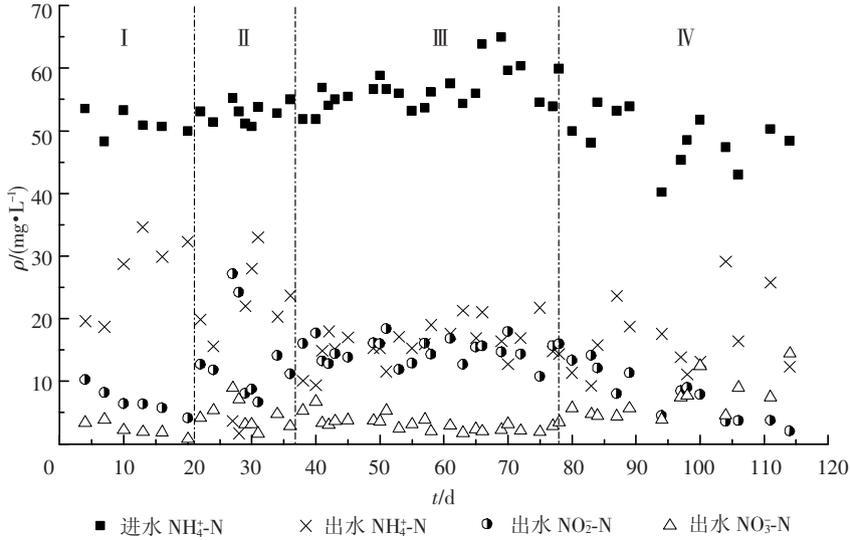


图 2 进出水氮化合物的变化

试验期间亚硝酸盐积累率及 AOB 与 NOB 数量变化如图 3 所示. 可以看出,刚开始启动第 4 天即实现了出水亚硝酸盐积累率 75%,此后第 I 阶段 A/O 反应器出水亚硝酸盐积累率一直维持在 75% 左右. 接种污泥来自实验室一个已经停止运行 1 个月的 A/O 除磷反应器,该反应器运行结束时出水亚硝酸盐积累率约 40%,这说明接种污泥中已经实现了 AOB 对氨氮的容积去除负荷大于 NOB 对亚硝酸盐的容积去除负荷,造成亚硝酸盐积累,有

利于本实验 A/O 反应器半亚硝化的启动^[7].

在第 I、II、III 阶段亚硝酸盐积累率不断增加,到第 III 阶段后期出水亚硝酸盐积累率稳定在 85% 左右,同时,在此期间 AOB 的数量明显增加,而 NOB 数量基本保持不变,短程硝化实现了稳定维持. 第 IV 阶段,将加热装置撤掉之后,亚硝酸盐积累率开始逐渐下降,到 114 d 时降至 12%,同时可以看出 AOB 数量开始下降,NOB 数量开始上升,短程遭到破坏.

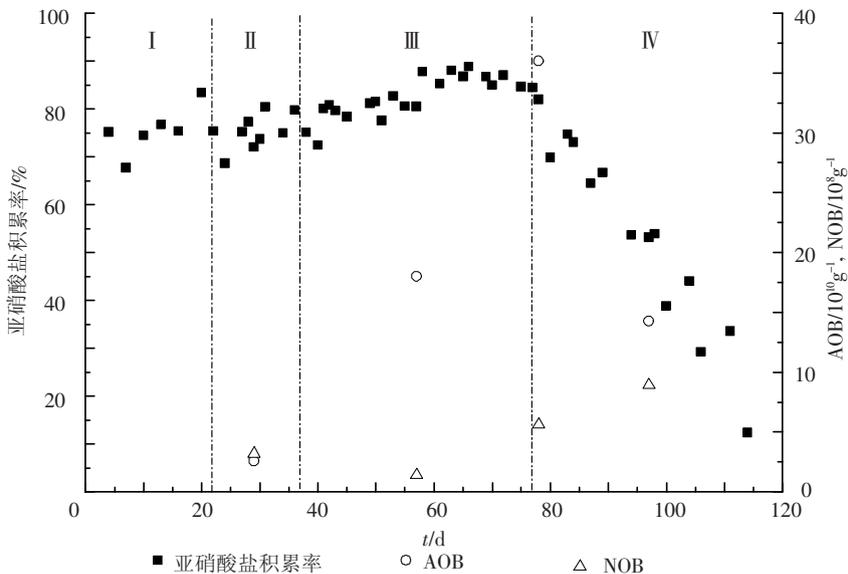


图 3 亚硝酸盐积累率和 AOB、NOB 数量的变化

Balmelle 等^[8]的研究表明,25℃以上有利于实现短程硝化,而本试验前3个阶段温度都在25.7~33.5℃内,此温度应该有利于短程硝化.而第IV阶段温度为22.5~32.0℃,同时,在线监测A/O反应器好氧第4格室内温度和溶解氧发现有一定变化规律,第89天的温度和DO变化如图4.可以看出,有2:00~8:00的6个小时内DO在1.0 mg/L以上,同时温度在逐渐下降,与AOB相比这种条件更有利于NOB的增长,因此,常温条件下温度和DO的这种变化可能是第IV阶段短程硝化破坏的原因.

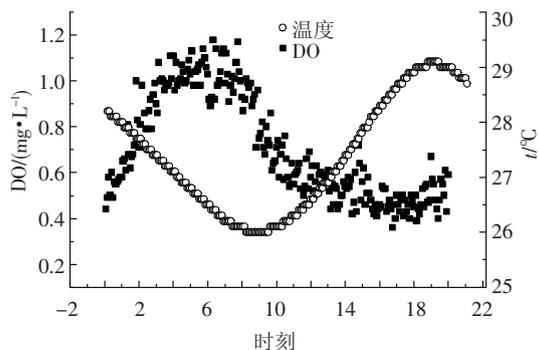


图4 第IV阶段一天中温度和DO的变化

Anthonisen 等^[9]发现0.1~1.0 mg/L的游离氨(FA)开始抑制*Nitrobacter*,而10~150 mg/L的FA才开始抑制*Nitrosomonas*.但Villaverde等试验又表明4个月之后FA对NOB临界抑制质量浓度从0.2 mg/L增加到0.7 mg/L^[10],即NOB对FA的抑制作用有适应作用,因此,FA不能成为短程稳定维持的一种主要因素.本试验前3个阶段缺氧第1格室FA质量浓度为0.50~1.64 mg/L,平均为0.93 mg/L,第IV阶段第1格室FA质量浓度为0.52~1.56 mg/L,平均为1.03 mg/L,与前3阶段相比相差不大,因此,FA对本试验短程的维持与破坏造成影响的可能性不大.

2.2 半亚硝化稳定维持时A/O反应器中沿程物质转化

半亚硝化稳定运行第III阶段的第65天时,沿程取样分析,水质变化如图5所示.原水与回流污泥(污泥回流比50%)进入缺氧段,污泥浓度MLSS为3376 mg/L,回流污泥中携带的15.44 mg/L的 NO_2^- -N和2.36 mg/L的 NO_3^- -N在缺氧段(A_1 格室)经原水稀释为5.82 mg/L的 NO_2^- -N和1.18 mg/L的 NO_3^- -N,在此区域通过反硝化作用去除,此期间消耗20.4 mg/L的SCOD,对应的碳氮比为2.91.在好氧段($O_1 \sim O_4$ 格室)发生短程硝化,氨氮不断转化为 NO_2^- -N和

NO_3^- -N,好氧段沿程亚硝酸盐积累率基本维持在86%左右.在好氧段($O_1 \sim O_4$ 格室)共有7.57 mg/L的TN去除,占A/O反应器中TN去除量的49.6%;好氧段SCOD去除量为26.57 mg/L,计算所得碳氮比为3.51.

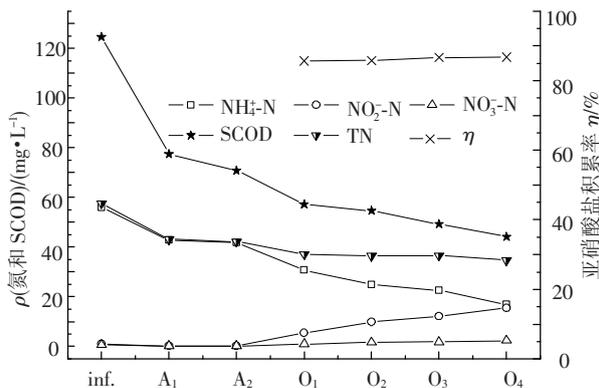


图5 典型周期内A/O反应器沿程氮、SCOD与亚硝酸盐积累率(65 d)

2.3 A/O反应器中除磷效果变化

A/O反应器中除磷效果及出水FNA质量浓度变化见图6,可以看出,第I阶段,进水 PO_4^{3-} -P为3.44~4.48 mg/L,平均为3.75 mg/L,出水 PO_4^{3-} -P为0~0.02 mg/L,平均为0 mg/L.而在第II、III、IV阶段,随着出水FNA的增加,出水 PO_4^{3-} -P开始变得不稳定.Maite 等^[11]研究FNA对聚磷菌(PAOs)代谢的影响结果表明:0.52 × 10⁻³ mg/L的FNA抑制PAOs好氧吸磷活性的50%,文献[12-13]报道也显示当FNA超过1.5 × 10⁻³ mg/L时,PAOs好氧吸磷作用被完全抑制.本试验大部分时间A/O反应器出水FNA质量浓度超过1.5 × 10⁻³ mg/L,因此,除磷效果稳定性变差可能来自于FNA对PAOs吸磷的抑制作用,但此解释有待进一步验证.同时,文献[11]表明,当FNA质量浓度降低后,PAOs吸磷作用可在数小时内恢复.

从图6可以看出:当出水FNA降低后,出水 PO_4^{3-} -P质量浓度随后也会降低,但有滞后性,这种滞后时间可能就是FNA抑制恢复所需的时间.Yoshida 等^[12]的研究表明,FNA对反硝化聚磷菌(DPAOs)的抑制作用要弱于对普通好氧聚磷菌抑制作用,因此,可通过强化系统反硝化除磷效果,增加DPAOs在活性污泥中的数量,从而提高系统对FNA抑制的抵抗能力,此方法有待进一步试验验证.

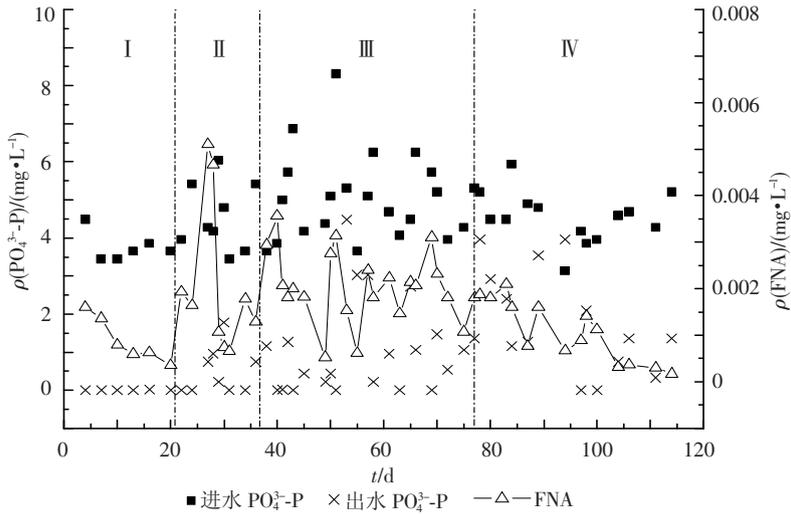


图 6 进、出水磷质量浓度和出水 FNA 质量浓度

3 结 论

1) A/O 反应器可以实现稳定的半亚硝化,通过调整水力停留时间,可实现 A/O 反应器出水 $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})/\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ 在 1.0 左右,满足厌氧氨氧化对进水水质的要求。

2) 半亚硝化稳定运行时,A/O 反应器除磷效果稳定性变差,可能与 A/O 反应器出水 FNA 质量浓度增加有关,此解释有待进一步试验验证。

3) A/O 反应器半亚硝化的实现为城市污水自养脱氮提供了可能,进而降低城市污水脱氮对有机碳源的需求,为污水厂节能降耗提供技术支持。

参考文献:

- [1] SIEGRIST H, SALZGEBER D, EUGSTER J, *et al.* Anammox brings WWTP closer to energy autarky due to increased biogas production and reduced aeration energy for N-removal [J]. *Water Science and Technology*, 2008, 57(3):383-388.
- [2] MULDER A, GRAAF A A, ROBERTSON L A, *et al.* Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1995, 16(3):177-184.
- [3] STROUS M, HEIJNEN J J, KUENEN J G, *et al.* The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1998, 50(5):589-596.
- [4] TANG C J, ZHENG P, WANG C H, *et al.* Performance of high-loaded ANAMMOX UASB reactors containing granular sludge [J]. *Water Research*, 2010, doi: 10.1016/j.watres.2010.08.018.
- [5] KARTAL B, KUENEN J G, LOOSDRECHT van M C M. Sewage Treatment with anammox [J]. *Science*, 2010, 328(5979):702-703.
- [6] STAR van der W R L, ABMA W R, BLOMMERS D, *et al.* Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in rotterdam[J]. *Water Research*, 2007, 41(18):4149-4163.
- [7] 易鹏, 张树军, 孟春霖, 等. 城市污水连续流半亚硝化实现维持机理与工艺创新研究[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(8):1608-1614.
- [8] BALMELLE B, NGUYEN M, CAPDEVILLE B, *et al.* Study of factors controlling nitrite build-up in biological processes for water nitrification[J]. *Water Science and Technology*, 1992, 26(5/6):1018-1025.
- [9] ANTHONISEN A C, LOEHR R C, PRAKASAM T B S, *et al.* Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. *J Water Pollut Control Fed*, 1976, 48(5):835-852.
- [10] VILLAVERDE S, FDZ-POLANCO F, GARCIA P A. Nitrifying biofilm acclimation to free ammonia in submerged biofilters [J]. *Start-up Influence Water Research*, 2000, 34(2):602-610.
- [11] PIJUAN M, YE L, YUAN Z. Free nitrous acid inhibition on the aerobic metabolism of poly-phosphate accumulating organisms [J]. *Water Research*, 2010, 44(20):6063-6072.
- [12] YOSHIDA Y, TAKAHASHI K, SAITO T, *et al.* The effect of nitrite on aerobic phosphate uptake and denitrifying activity of phosphate accumulating organisms[J]. *Water Science and Technology*, 2006, 53(6):21-27.
- [13] SAITO T, BRDJANOVIC D, LOOSDRECHT van M C M. Effect of nitrite on phosphate uptake by phosphate accumulating organisms[J]. *Water Research*, 2004, 38(17):3760-3768.